

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 03075336
PUBLICATION DATE : 29-03-91

APPLICATION DATE : 16-08-89
APPLICATION NUMBER : 01211047

APPLICANT : NIPPON STEEL CORP;

INVENTOR : INOUE SHIYUUJI;

INT.CL. : C22C 38/00 C21D 6/00 C22C 38/40 C22C 38/44 C22C 38/50

TITLE : MARTENSITIC STAINLESS STEEL HAVING EXCELLENT CORROSION RESISTANCE AND ITS MANUFACTURE

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain the martensitic stainless steel having excellent corrosion resistance in a wet carbon dioxide environment and having high resistance to cracking caused by wet hydrogen sulfide by forming it from the compsn. contg. each prescribed amt. of C, Si, Mn, Cr, Ni, Al and N.

CONSTITUTION: The above martensitic stainless steel is formed from the compsn., in which C is reduced, by weight, to <0.03% and contg. ≤1% Si, ≤2% Mn, >15 to 18% Cr, 1 to 5% Ni, 0.005 to 0.2% Al, 0.03 to 0.15% N and the balance Fe with impurities. For obtaining the stainless steel, the steel having the above componental compsn. is austenitized at 900 to 1100°C, is thereafter cooled to satisfactorily form martensite and is then subjected to tempering treatment at 560°C to the Ac₁ temp. or below. Next, the steel after subjected to the tempering treatment is cooled at a cooling rate more than that in air cooling, by which the objective martensitic stainless steel having excellent corrosion resistance can be obtd.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

BEST AVAILABLE COPY

(S) 38/00-000000

⑩ 日本国特許庁(J.P.) ⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-75336

⑬ Int. Cl. 識別記号

C 22 C 38/00
C 21 D 6/00
C 22 C 38/40
38/44
38/50

庁内整理番号

7047-4K
7518-4K

⑭ 公開 平成3年(1991)3月29日

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全7頁)

⑮ 発明の名称 耐食性の優れたマルテンサイト系ステンレス鋼およびその製造方法

⑯ 特願 平1-211047

⑰ 出願 平1(1989)8月16日

⑱ 発明者 官坂 敏博

⑲ 発明者 加藤 謙治

⑲ 発明者 井上 周士

⑳ 出願人 新日本製鐵株式会社

㉑ 代理人 弁理士 大関 和夫

神奈川県相模原市淵野辺5-10-1 新日本製鐵株式会社
第2技術研究所内

愛知県東海市東海町5-3 新日本製鐵株式会社名古屋製
鐵所内

愛知県東海市東海町5-3 新日本製鐵株式会社名古屋製
鐵所内

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

① 発明の名称 耐食性の優れたマルテンサイト系ステンレス鋼

② 特許請求の範囲 (1) 重量%で炭素(C)を0.003%未満に低減し、

鋼およびその製造方法

(2) 不可避不純物のうち、重量%で、

炭素(C)を0.003%未満に低減し、

鋼およびその製造方法

(3) 付加成分として重量%で、

炭素(C)を0.003%未満に低減し、

鋼およびその製造方法

(4) 付加成分として重量%で、

炭素(C)を0.003%未満に低減し、

鋼およびその製造方法

(5) 付加成分として重量%で、

炭素(C)を0.003%未満に低減し、

鋼およびその製造方法

(6) 付加成分として重量%で、

炭素(C)を0.003%未満に低減し、

鋼およびその製造方法

(7) 付加成分として重量%で、

炭素(C)を0.003%未満に低減し、

鋼およびその製造方法

性(2) 耐食性の優れたマルテンサイト系ステンレス鋼。

(3) 不可避不純物のうち、重量%で、

炭素(C)を0.003%未満に低減し、

鋼およびその製造方法

(4) 付加成分として重量%で、

炭素(C)を0.003%未満に低減し、

鋼およびその製造方法

(5) 付加成分として重量%で、

炭素(C)を0.003%未満に低減し、

鋼およびその製造方法

(6) 付加成分として重量%で、

炭素(C)を0.003%未満に低減し、

鋼およびその製造方法

(7) 付加成分として重量%で、

炭素(C)を0.003%未満に低減し、

鋼およびその製造方法

(8) 付加成分として重量%で、

炭素(C)を0.003%未満に低減し、

鋼およびその製造方法

(9) 付加成分として重量%で、

炭素(C)を0.003%未満に低減し、

鋼およびその製造方法

のうちの1種または2種以上を含有することを特徴とする請求項1、2、3または4記載の耐食性の優れたマルテンサイト系ステンレス鋼。

(6)付加成分として、重量%で、

Ca 0.008%以下、

希土類元素 0.02%以下

のうちの1種または2種を含有することを特徴とする請求項1、2、3または4記載の耐食性の優れたマルテンサイト系ステンレス鋼。

(7)請求項1、2、3、4、5または6記載のマル

テンサイト系ステンレス鋼を、900~1100℃

でオーステナイト化した後、空冷以上の冷却速度

で冷却し、次いで5~60℃以上A₁温度以下の温

度で焼戻し処理を施した後、空冷以上の冷却速度

で冷却することを特徴とする耐食性の優れたマル

テンサイト系ステンレス鋼の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は耐食性の優れたマルテンサイト系ステンレス鋼およびその製造方法に係り、さらに詳し

くは例えば石油・天然ガスの掘削、輸送及び貯蔵において湿潤炭酸ガスや湿潤硫化水素を含む環境中で高い腐食抵抗および割れ抵抗を有する高強度鋼とその製造方法に関する。

(従来の技術)

近年生産される石油・天然ガス中には、湿潤な炭酸ガスを多く含む場合が増加している。こうした環境中で炭素鋼や低合金鋼は著しく腐食す

ることがよく知られている。このため、掘削に使用される油井管や輸送に使用されるラインパイプ

などの防食対策として、腐食抑制剤の添加が従来より行われてきた。しかし、腐食抑制剤は高温

ではその効果が失われる場合が多いことに加えて、海洋油井や海底パイプラインでは腐食抑制剤の添

加・回収処理に要する費用は膨大なものとなり、適用できない場合が多い。従って、腐食抑制剤を

添加する必要のない耐食材料に対するニーズが最近とみに高まっている。

炭酸ガスを多く含む石油・天然ガスの耐食材料としては、耐食性の良好なステンレス鋼の適用

がまず検討され、例えば1.2%のCrライン、コローシオン84、メニエリチンパー211にある

ように、高強度で比較的成本の安い鋼として

AISI 410あるいは420といわれた12~13

%のCrを含有するマルテンサイト系ステンレス鋼

が広く使用され始めている。しかしながら、これ

らの鋼は湿潤炭酸ガス環境ではあっても高温、例

えば120℃以上の環境やCl⁻イオン濃度の高い

環境では耐食性が十分でなくなり、腐食速度が

大きいという難点を有する。さらにこれらの鋼は、

石油・天然ガス中に硫化水素が含まれている場合

には著しく耐食性が劣化して全面腐食や局部腐食、

さらには応力腐食割れを生ずるという難点を有し

ている。このため上記のマルテンサイト系ステン

レス鋼の使用は、例えばH₂S分圧が0.001気圧とい

った極微量のH₂Sを含むか、あるいは全くH₂Sを

含まない場合に限られてきた。

これに対し、硫化水素による割れに対する抵抗

を増したマルテンサイト系ステンレス鋼として、

例えば特開昭60-174859号公報、特開昭62-54063

号公報にみられる鋼が提案されている。しかし、これらの鋼もCO₂環境での耐食性が必ずしも十分

という訳ではなかった。

(発明が解決しようとする課題)

本発明はこうした現状に鑑み、高温や高Cl⁻イ

オン濃度の炭酸ガス環境でも十分な耐食性を有し、

硫化水素を含む場合においても高い割れ抵抗を有

するマルテンサイト系ステンレス鋼とその製造方

法を提供することを目的としている。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、上記の目的を達成すべくマルテ

ンサイト系ステンレス鋼の成分を種々検討してき

た結果、ついに以下の知見を見出すに至った。

まずCrを15%を超えて鋼に添加すると湿潤

炭酸ガス環境中における腐食速度が著しく小さく

なり、かかる鋼にNiを添加すると腐食速度は一段

と小さくなることを見出した。そしてこのNiの添

加効果は、添加量を1%以上とすると顕著である

ことを見出した。また、Niを1%以上添加した場

合において、C量を0.03%未満に低減すると湿

特開平3-75336(3)

の腐食速度は湿潤炭酸ガス環境中における耐食性がさらに改善される。第11発明の要旨とするところは、重量％で、Cr 12.0～14.0、Ni 1.5～5.0、Si 1.0以下、

分かった。一方、Niを1%以上添加しCを0.03%以下、Mn2%以下、Al0.05～0.12%、N0.03～

0.05%未満に低減させた鋼にNを0.03%以上含有させる0.145%を含有し、Cを0.03%未満に低減し、
とすれば、一段と高強度が得られることがわかった。81番～84番残部Pおよび不純物からなることを特徴と
する。このときかかる成分を有する鋼は硫化水素を含む環境に対する耐食性の優れたマルテンサイト系ステンレス
鋼である。環境においても高い割れ抵抗を有するという新知なる鋼にあり、その成分は、

である。第12発明の要旨とするところは、第1発明の鋼
る。さらに本発明者らは検討をすすめ、Niを1%以下において、不純物中のうち、重量％で、Pを
0.005%以上添加し、Cを0.03%未満に低減し、Nを0.03%以下、0.025%以下、Sを0.010%以下に低減した
鋼中のPを0.025%以下に低減し、ことを特徴とする耐食性の優れたマルテンサイト
系ステンレス鋼にあり、Sを0.010%以下に低減する。Oを0.004%以下、系ステンレス鋼にあり、

0.004%以下に低減する。Oのいずれかを適用すると耐食性は第13発明の要旨とするところは、第1発明ある
鋼に、硫化水素を含む環境における割れ抵抗が一段と改善される。第12発明の鋼において不純物中のうち、
されることを明らかにした。一方、これらの鋼に、重量％で、Moを0.020～0.4%以下に低減したことを
特徴とする耐食性の優れたマルテンサイト系ステンレス鋼にあり、Cu、Mo、Wを添加すれば高温あるいは高圧力
環境での腐食速度を一段と、ステンレス鋼にあり、

減少できる。第14発明の要旨とするところは、第1発明、第
本発明は上記の知見に基づいてなされたものである。第12発明あるいは第13発明の各鋼において、重量％
あり、第14発明の鋼に、重量％で、Cu1%以下、Mo2%以下、W4%以下のうち

第12発明の鋼に、重量％で、Cu1%以下、Mo2%以下、W4%以下のうち
耐食性の優れたマルテンサイト系ステンレス鋼にあり、第12発明の鋼に、重量％で、Cu1%以下、Mo2%以下、W4%以下のうち

第12発明の鋼に、重量％で、Cu1%以下、Mo2%以下、W4%以下のうち

第12発明の鋼に、重量％で、Cu1%以下、Mo2%以下、W4%以下のうち

第12発明の鋼に、重量％で、Cu1%以下、Mo2%以下、W4%以下のうち

第12発明の鋼に、重量％で、Cu1%以下、Mo2%以下、W4%以下のうち

第12発明の鋼に、重量％で、Cu1%以下、Mo2%以下、W4%以下のうち

第12発明の鋼に、重量％で、Cu1%以下、Mo2%以下、W4%以下のうち

第12発明の鋼に、重量％で、Cu1%以下、Mo2%以下、W4%以下のうち

BEST AVAILABLE COPY

(8) 飽和するので、上限含有量は2%とする。Crは鋼中に残留して硫化水素中での割れ抵抗を低下させる。Crはマルテンサイト系ステンレス鋼を構成させるので、含有量範囲は0.005~0.2%とする。Crは最も基本的かつ必須の元素であって耐食性を向上させる。Crは付与するために必要な元素であるが、含有量が15%以下、NはCを低減したマルテンサイト系ステンレス鋼の強度を上昇させる元素として有効である。Crは18%を超えて添加すると他の合金元素をいかに調整してもその効果が充分ではなく、焼き入れ後にマルテンサイト組織を得ることが困難になるとCr窒化物を生成して耐食性を低下させる。Niは8%とすべきである。Niは含有量範囲は0.003~0.15%とする。Niは湿潤炭酸ガス環境におけるマルテンサイト系ステンレス鋼の腐食速度を著しく減少させる。Niは本発明においては必要に応じてさらに以下の元素をCおよびNの含有量を調整することによって硫化水素に添加して特性を一段と向上させることができる。Pは水素を含む環境における割れ感受性を顕著に低下させる。Pは応力腐食割れ感受性を増加させる元素であるが、含有量が1%以下であるので少ないほうが好ましいが、あまりに少ないと未満ではこれらの効果が不十分であり、5%を超えないレベルにまで低減させることは、いたずらにコストを上昇させるのみで特性の改善効果は飽和するので、1~5%の範囲に限定する。Alは脱酸のために必要な元素であって含有量が0.005%未満ではその効果が十分ではなく、少ない含有量として0.002~5%以下に低減すると粗大な酸化物系介在物を生成して耐応力腐食割れ性が一段と改善される。SはPと同様に応力腐食割れ感受性を増加させる。Sは1%を超えて添加してもその効果は飽和するので、少ないほうが好ましいが、上限含有量は1%とする。Moは1%以上のNiと共存して湿潤炭酸ガス環境の耐食性を改善するのに効果があるが、2%を超えて添加してもその効果は飽和するばかりか、脆性を増加させるので少ないほうが好ましいが、おおよそ脆性など他の特性を低下させるようになるので上限含有量は2%とする。Wは1%以上のNiと共存して湿潤炭酸ガス環境の耐食性を改善するのに効果があるが、4%を超えて添加してもその効果は飽和するばかりか、脆性を増加させるので少ないほうが好ましいが、おおよそ脆性など他の特性を低下させるようになるので上限含有量は4%とする。Ti、Nb、Zr、Hf、Vは耐食性を一段と向上させるのに有効な元素で耐食性、耐応力腐食割れ性を一段と改善するのに効果があるが、Ti、Nb、Zr、Hfでは0.2%、V、Nbでは0.5%をそれぞれ超えて添加すると粗大な析出物を生成して硫化水素含有環境における割れ抵抗を低下させる。Cuは1%以上のNiと共存して湿潤炭酸ガス環境の耐食性をさらに改善するのに効果があるが、Cuは0.2%を超えて添加すると粗大な析出物を生成して硫化水素含有環境における割れ抵抗を低下させる。

におけるある材料の腐食速度が 0.1 mm/y 以下の
場合、材料は十分耐食的であり使用可能であると

(实施例):

以下に本発明の実施例について説明する。

考えられている。硫化水素含有環境における割れ試験としては、NACE(米国腐食技術者協会)の定

第1表に示す成分のステンレス鋼を溶製し、熱	めている標準試験法であるNACE規格TM-0177に従
間圧延によって厚さ1.2mmの鋼板とした後、第1	って試験したが、硫化水素分圧は0.1気圧、試験
表に併せて示す条件で焼入れ焼戻し処理を施して	温度は120℃とした。上記の条件で5%NaCl+
いずれも0.2%オフセット耐力が5.6kg/mm ² 以上	0.5%酢酸水溶液中に土留した試験片に一定の
の高強度ステンレス鋼とした。なお、第1表中の	単軸引張応力を負荷し、7-20時間以内に破断す
焼戻し温度はいずれも各鋼のAc ₁ 温度以下の温度	るかを調べた。試験応力は各鋼材の0.2%オ
である。次にこれらの鋼材から試験片を採取して	ブレット耐力の60%の値とした。
湿潤炭酸ガス環境における腐食試験、および硫化	試験結果を第1表に併せて示した。第1表のう
水素含有環境における割れ試験(S.C.C試験)を	ち腐食試験結果において○は腐食速度が0.05
行なった。湿潤炭酸ガス環境における腐食試験と	mm/y未満、○は腐食速度が0.05mm/y以上
しては、厚さ3mm、幅1.5mm、長さ5.0mmの試験	0.01mm/y未満、×は腐食速度が0.1mm/y以
片を用い、試験温度1-50℃および200℃でのオ	上0.5mm/y未満、×は腐食速度が0.5mm/y
ートクレープ中で炭酸ガス分圧4.0気圧の条件で	以上であったことをそれぞれ表わしており、割れ
15%NaCl水溶液中に30日間浸漬して、試験前	試験結果(○S.C.C試験結果)において○は破断し
後の重量変化から腐食速度を算出した。腐食速度	なかったもの、×は破断したもの、をそれぞれ表わ

の単位は mm/y で表示したが、一般的にある環境

している。なお、第1表において、比較欄の№29

... ..

1954年11月11日 星期一 晴 11月11日 星期一 晴

表 1 発 明 例 (つ づ き)

	No	成 分 (%)														熱 処 理		耐食試験結果 ¹⁾		SCC試験結果
		C	Si	Mn	Cr	Ni	Al	N	P	S	O	Cu	Mo	W	その他	オーステナイト 化温度 1500℃	焼戻し温度 および冷却	試験温度 150℃	試験温度 200℃	
本 発 明 例	19	0.014	0.13	0.55	16.04	3.72	0.022	0.084	N.A.	N.A.	N.A.	-	1.06	-	Co0.004	1050℃、空冷	700℃、空冷	○	○	○
	20	0.015	0.17	0.57	16.01	3.78	0.021	0.044	0.012	0.002	0.003	-	-	-	Ni0.015、Co0.006	1030℃、空冷	650℃、空冷	○	○	○
	21	0.014	0.15	0.55	16.06	3.62	0.022	0.049	0.023	0.005	N.A.	0.77	1.49	-		1030℃、空冷	670℃、空冷	○	○	○
	22	0.013	0.14	0.54	16.05	3.70	0.020	0.046	0.012	0.003	0.003	-	-	-	VO.066、Ti0.038 Nb0.031	1030℃、空冷	630℃、空冷	○	○	○
比 較 例	23	0.016	0.14	1.53	16.15	3.59	0.019	0.067	0.012	0.003	0.002	0.51	-	-	Zr0.030、Ta0.011、 Hf0.024	1000℃、空冷	630℃、空冷	○	○	○
	24	0.015	0.12	1.06	16.14	3.63	0.022	0.069	0.018	0.002	0.002	-	0.44	0.59	Ti0.028、Zr0.015、 Ta0.030	1000℃、空冷	630℃、空冷	○	○	○
	25	0.013	0.43	1.10	16.10	3.66	0.008	0.072	0.017	0.003	0.003	0.50	-	0.37	VO.022、Nb0.13、 Co0.004	1000℃、空冷	630℃、空冷	○	○	○
	26	0.008	0.25	1.07	15.52	3.04	0.031	0.082	0.015	0.002	0.002	-	0.96	0.81	Nb0.058、Zr0.020、 Re0.004	1050℃、空冷	660℃、空冷	○	○	○
比 較 例	27	0.007	0.24	1.13	15.46	3.16	0.032	0.084	N.A.	N.A.	N.A.	-	0.58	0.11	Ti0.008、Hf0.035、 Co0.006	1030℃、空冷	600℃、空冷	○	○	○
	28	0.008	0.27	1.09	15.58	3.17	0.030	0.082	0.017	0.002	0.002	0.37	0.93	0.24	VO.067、Ti0.031、 Nb0.047	1030℃、空冷	660℃、空冷	○	○	○
	29	0.204	0.30	0.43	12.94	-	0.029	0.007	0.010	0.003	0.004	0.50	-	-		1030℃、空冷	720℃、空冷	×	×	×
	30	0.118	0.29	0.50	9.05	-	0.026	0.008	0.012	0.004	0.003	-	1.11	-		1000℃、空冷	710℃、空冷	×	×	×
比 較 例	31	0.120	0.54	0.36	14.63	-	0.033	0.039	0.022	0.003	0.005	0.24	-	-		1050℃、空冷	710℃、空冷	×	×	×
	32	0.022	0.55	0.40	13.46	0.74	0.039	0.017	0.023	0.002	0.005	0.81	0.46	-		1000℃、油冷	450℃、空冷	×	×	×
	33	0.227	0.24	0.34	15.14	0.51	0.020	0.005	0.013	0.003	0.004	-	0.55	-	Co0.005	1030℃、空冷	650℃、空冷	×	×	×
	34	0.152	0.31	0.44	12.66	-	0.030	0.025	0.019	0.004	0.004	-	-	0.42		1000℃、空冷	640℃、空冷	×	×	×

¹⁾耐食試験条件: 15%NaCl水溶液, CO₂分圧40気圧, 720時間
N.A.: 分析せず

(発明の効果)

以上述べたように、本発明は湿潤炭酸ガス環境における優れた耐食性と湿潤硫化水素による割れに対して高い割れ抵抗を有する鋼およびその製造方法を提供することを可能としたものであり、産業の発展に貢献するところ極めて大である。

特許出願人 新日本製鐵株式会社

代理人 大 関 和 夫

